

● EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02208333
PUBLICATION DATE : 17-08-90

APPLICATION DATE : 08-02-89
APPLICATION NUMBER : 01027691

APPLICANT : TONEN CORP;

INVENTOR : SAWADA SHUICHI;

INT.CL. : C08J 9/36 // C08L 23:00

TITLE : POROUS HYDROPHILIC POLYOLEFIN FILM AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To impart hydrophilicity of excellent durability to a porous polyolefin film by selectively plasma-treating the surface part of the film to render it active and hydrophilic and treating the surfaces of the through pores of the film with a hydrophilic agent.

CONSTITUTION: The surface part of a porous polyolefin film of a thickness of 1-25 μ m (desirably a high-MW polyethylene of an Mw of 1×10^6 - 15×10^6 and desirably of a through pore diameter of 0.001-0.5 μ m) is plasma-treated in the presence of an oxygen-containing active gas or an inert gas such as nitrogen or argon to form an active layer of a wetting index ≥ 54 dyn/cm on the film. The plasma treatment is performed under conditions including a pressure of 10^{-2} - 10^1 Torr, a microwave power of 0.1-1kW, a treatment time of 1-100sec and their product of 2-40, desirably 4-20 in the case of an active gas, or a microwave power of 0.5-5kW, a treatment time of 10-1000sec and their product of 200-1000, desirably 250-800 in the case of an inert gas. The through pores of this treated film are wetted with a hydrophilic organic solvent or treated with a surfactant solution to convert the film into a porous hydrophilic polyolefin film.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-208333

⑫ Int. Cl.

C 08 J 9/36
C 08 L 23/00

識別記号

CES

官内整理番号

8517-4F

⑬ 公開 平成2年(1990)8月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 条 + 附

⑭ 本明の名称 親水性ポリオレフィン多孔膜及びその製造方法

登録願 第1 27691

登録願 第1 1989.2月8日

発明者 河野公一	埼玉県朝霞市三原3丁目29番10-404号
発明者 堀本健吉	神奈川県横浜市瀬谷区阿久和町3700番地61
発明者 潤田耕太郎	神奈川県横浜市南区永田北3丁目8番5-201号
発明者 沢田修一	埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡3丁目19番74-205
発明人 東燃株式会社	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
代理人 斎藤一郎	外3名

PTO 2003-1418
S.T.I.C. Translations Branch

明細書

⑮ 発明の名称

親水性ポリオレフィン多孔膜及びその製造方法

⑯ 請求項の範囲

(1) 複数、 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ のポリオレフィン多孔膜の表層部分としてアクリスマ処理によるぬれ指数が $5\sim 4 \text{ dynes/cm}$ 以上の活性化層を有し、かつ該多孔膜の貫通孔表面に親水性有機溶剤もしくはその水溶液、または界面活性剤を有してなる親水性ポリオレフィン多孔膜。

(2) 複数、 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ のポリオレフィン多孔膜を、活性気体の存在下に、(A)マイクロ波電力 $1\sim 1.8\text{ kW}$ 及び(B)その処理時間を $1\sim 10\text{ s}$ 短縮しつつその積が(A)×(B)= $2\sim 4\text{ J}$ となるように表層部分をアクリスマ処理し、該処理膜の貫通孔表面を有機溶剤熱処理するか、有機溶剤熱処理後水置換するか、または界面活性剤熱処理することを特徴とする親水性ポリオレフィン多孔膜の製造方法。

本発明は、親水性に優れる親水性多孔膜、すなわち不活性気体の存在下に、(A)マイクロ波電力を $1\sim 1.8\text{ kW}$ 及び(B)その処理時間を $1\sim 10\text{ s}$ 短縮しつつその積が(A)×(B)= $2\sim 4\text{ J}$ となるように表層部分をアクリスマ処理し、該処理膜の貫通孔表面を有機溶剤熱処理するか、有機溶剤熱処理後水置換するか、または界面活性剤熱処理することを特徴とする親水性ポリオレフィン多孔膜の製造方法。

⑰ 発明の詳細な説明

〔薬業上の利用分野〕

本発明は、特に性に優れる親水性多孔膜、すなわち親水性ポリオレフィン多孔膜に関する製造方法に関する。

〔従来の技術〕

ポリオレフィンの多孔膜は、機械的強度や耐熱性に優れてゐるため、各種の分野でその適用が急速に広がりつつある。しかし、ポリオレフィンからなる多孔膜は、親水性を有しない。

水處理等に使用する場合には、親水化の処理が必要である。

従来、ポリオレフィン多孔膜の親水化法としては、(1)水と相溶性の良好なタクマー等の有機溶剂によつて表面活性剤を粗略処理した後、有機溶剤を水で置換する方法、(2)界面活性剤との親水性物質を多孔膜の表面に吸着させる方法、(3)親水性モノマーを多孔膜に保持させた状態で放射線照射する方法、あるいは多孔膜に放射線を照射した後、親水性モノマーに接触させる方法(特開昭57-1-9-565号公報、特開昭57-1-16-64号公報、特開昭62-1-16-3773号公報)等が知られている。

しかしながら、(1)の有機溶剤浸潤・水置換方法は、膜の微細孔内の水が一旦抜けるとその部分は親水性に戻り通水性が低下するため常に水をもしておかなければならぬ。また親水化処理が必要である。また、(2)の物理的吸着方法は、長期間におきつて使用すると親水性物質が離脱するた

(3)

め水溶性有機溶剤浸潤处理もしくはその後の水置換または界面活性剤溶液等の親水化処理剤による処理とを組合せることにより、本発明の目的を達成することを見出しここで本発明を完成した。

すなわち、本発明の親水性ポリオレフィン多孔膜は、厚さ1~2.5μmのポリオレフィン多孔膜の表層部分として、アクリマ処理によるぬれ指数が5.4 dyne/cm以上の活性化層を有し、かつ該多孔膜の貫通孔表面に、親水性有機溶剤もしくはその水溶液、水または界面活性剤をしてなることを特徴とする。

また、この親水性ポリオレフィン多孔膜の製造方法は、(1)厚さ1~2.5μmのポリオレフィン多孔膜を、活性気体の存在下に、(A)マイクロ波出力0.1~5kW、波長1~1.5μmとしあつその処理時間を、(B)0.5秒としあつその積が(A)×(B)=0.5~1.5となるように表層部分をアクリマ処理し、該処理膜の貫通孔表面を有機溶剤を浸潤処理するか、有機溶剤を水置換後に水置換するか、または界面活性剤などで処理することを特徴とするものである。

(4)

め必ずしも水溶性親水化方法ではない。また(2)の膜表面の化学的変性方法は、(1)と同様に重合に必要な放射線照射による架橋材の導入に伴う機械的強度の低下、またそれから熱によるモノマーの重合による機械的変化による物理的性質が膜性能に変化をきたし不耐久性を生じる。耐荷重性の消失、さらには水中での膜の浮遊を観察により各種の変化に伴う力学的強度の問題が残されてゐる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、ポリオレフィン多孔膜の機械的性質、耐荷重性、分離性能を損なうことなく、耐久性に優れる親水性を付与したポリオレフィン多孔膜及びその製造方法の提供を目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者名は、上記のように水溶性に優れる親水性ポリオレフィン多孔膜について各種の検討を行つた結果、ポリオレフィン多孔膜の表層部分のみを選擇的にアクリマ処理して活性化し親水化する処理方法は、膜の貫通孔表面を、

4

該の親水性ポリオレフィン多孔膜の製造方法において、ポリオレフィン多孔膜を、不活性気体の存在下に(A)マイクロ波出力0.1~5kW、波長1~1.5μmとしあつその処理時間を、(B)0.5秒としあつその積が(A)×(B)=0.5~1.5となるように表層部分をアクリマ処理し、該処理膜の貫通孔表面を有機溶剤を浸潤処理するか、有機溶剤を水置換後に水置換するか、または界面活性剤などで処理することを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いるポリオレフィン多孔膜は、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-メチルエチレン、1-ヘキセング等を組合した結晶性の単純重合体または共重合体からなるもののがあげられる。これらのうち、エチレンを主体とする歟量平均分子量が1×10⁴~10⁵、特に1×10⁴~1.5×10⁴の範囲の超凡分子量ポリエチレンからなるものが、音速性率の高さ度、かつ強度を貫通孔を有し空孔率が約5%の多孔膜を形成するうえから好ましい。

5

ポリオレフィン多孔膜は、熱元は膜の上を直接通過することができる。

当研究が「オルガノンの、～」の重量を、パラフィン油のように不揮発性の溶媒中に加熱溶解して溶解を観察する。次に、このポリオレフィン溶液を適宜濃度であるダイスからシート状に押出し、あるいは支持体上に施延し、水浴、空気浴または溶剂等でゲル化程度以下、好ましくは、15~20℃での温度に保てても10℃以下の速度で冷却してグリッドシートを形成する。グリッドシートの厚さは、通常2~3mm程度に成形する。

次に、このグリッドシートを、強化メチレンのような易揮性溶媒に浸漬し溶媒を抽出して延伸する方法、圧縮する方法、加热する方法またはこれらの組合せによる方法等により脱溶媒処理する。グリッドシート中の溶媒の除去量は、含まれる溶媒に対して10%もしくは重量まで、グリッドシート中に含まれるポリオレフィンが、1mm²の重量を、特に、この1mm²の重量をとるまで

(7)

は、膜の導電方向において表面部分（表裏）のみを選択的に活性化処理、処理層／未処理層の処理層として親水化するために1~2.5μmの処理であることが必要である。限厚が1μm未溝では、活性化処理（一次処理ともいいう）によって膜の破断強度が著しく低下し各種水処理用途の実用に耐えられない。一方2.5μmを越える場合は、一次処理において膜表面の親水性は得られるものの、活性化処理は不十分であり後の脱溶媒表面を親水化剤により親水化処理を行つた後の用途において、長期使用における浸潤性能を保てず通水性が徐々に低下する。

また、ポリオレフィン多孔膜の貫通孔径は、しきり1~0.5μmの範囲のものが好ましい。ポリオレフィン多孔膜の貫通孔径が極度に大きい場合は、該アクロマ処理において貫通孔へのアクロマの進入頻度が高くなり、貫通孔内部全層にわかつてアクロマ処理されるために膜の厚さにおいて、表裏の表面部分のみを選択的に活性化処理することが難かしくなる。一方、貫

通孔径が極度に小さい場合は、極めて活性化においても1atm程度の低圧操作では活性化層の不十分となるを好ましくない。

脱溶媒処理したグリッドシートは、通常の方法のセンター法、ロール法、注湯法等では、これらの方法の組合せによれば一定の延伸率で延伸する。延伸温度は、ポリオレフィンの融点にて以て、好ましくは結晶化軟化温度から融点までの範囲である。又、延伸倍率は、一般方向に小さくとも、伸長上、好ましくは2~3倍、面積率で、1倍以上、好ましくは3~4~5倍が適切で、高強度及早強化を實現する多孔膜の膜を得るうえから好ましい。

得られた延伸成形物は、易揮発性溶媒にて浸漬する溶媒を、重量を大さにすること無く脱溶媒法の方法、浴液を抽出して延伸する。

このような、ポリオレフィン多孔膜の製造方法は、例えば特開昭6-112433号公報の如く、特開昭6-112434号公報に開示されたものである。

本発明におけるポリオレフィン多孔膜の導電性

(8)

貫通孔径が極度に小さい場合は、極めて活性化においても1atm程度の低圧操作では活性化層の不十分となるを好ましくない。

本願発明におけるポリオレフィン多孔膜のアクロマ処理による一次処理は、臭素被吸率、アクロマ被吸率等で、活性性ガス、不活性ガスを活性化され、酸素、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを導入したガスを吹起した活性気泡の存在下、または塩素、アセチレン、ヘリウム等の不活性ガスの存在下に、前述のポリオレフィン多孔膜を接触させて行う。なお、不活性気体の存在下で処理した膜は、処理後電導率を測定する事により活性化することができる。

処理条件は、圧力が0.7~1.5atmである。
①活性気体の存在下では、アクロマ被吸率A、ヘリウム及び脱溶媒時間、ヘリウムの濃度、アクロマ2~4%、好ましくは4~5%の範囲であり。また、不活性気体の存在下では、ヘリウムの濃度がAとBは2.0~3.0%、

(9)

(10)

好ましくは2.5×10⁻³～8×10⁻³の範囲で行う。処理条件のA、Bが上記の範囲に満たない場合は、複数層の複数層の親水化が不十分である。一方、上記処理を続ける場合は、次の親水化処理剤での細孔充満度の親水化を行なうとより通水性を得るだけの親水化ができるが、膜の機械的強度の低下や水分子導入量を考慮を軽くして細孔の孔径の基による物質分離能が低下するという問題が生じる。

本発明のアラブマ処理によりガラスフィルタ多孔膜の表面充分のみが活性化していることは、アラブマ処理後の膜の断面を、例えばアンソラキシングルーラーW.E.のようを塗料材などで染色し、膜の表面部分の色を光学顕微鏡で観察することによつて確認することができる。これは、該アラブマ処理によつてガラスフィルタ多孔膜に生成するアミノ基やカルボキシル基とアンソラキシングルーラーW.Eとの反応を利用して染色して染色した箇所をもつてある。該アラブマ処理によ

(13)

あげられる。これらの有機界面活性剤は、単一または2種以上の混合物、さらには水溶液で用ひてもよい。上記の有機界面活性剤の中では、水と相溶性の高いメチルアルコール、エチルアルコール、セチレンジリコール、グリセリン等のアルコール類が好ましく、特にエチルアルコールは重複度の高い界面活性剤である。

他の界面活性剤表面積法としては、界面活性剤の溶解または混合液に膜を浸漬するか、あるいはこれらの液を膜に噴霧する方法があげられる。界面活性剤としては、カクサン酸塩、スル・オニ酸塩、硫酸エカル塩、リン酸エカル塩、アオスクウォン酸塩等の陰イオン性界面活性剤、カミン塩、第4級アンモニウム塩、アオスクウォン酸塩、スルフオニウム塩等の陽イオン性界面活性剤、N,N-ジメチルカルバミル-N-カルボキシメチルアンモニウムイオン、N,N-ジアルキルアミノアルキルカルボン酸塩等のように分子中に陰イオンと陽イオンとをも有する複合イオン性界面活性剤、脂肪酸モノグ

(13)

リテ、油酸及び處理時間などの種々の条件、本発明の範囲に満たない場合は、核が大きくなる多孔隙断面の表面活性剤が該表面に付着され難い場合があるが、その際の界面活性剤の濃度を増すか、または時間と力を増すか等の方法を用いることにより、界面活性剤の表面活性を増すことは可能である。

次に、アラブマ処理を施した後によつて、多孔膜は、その細孔表面をも親水性表面をもしくはその半活性表面の活性化、もしくは親水性表面の親水化処理（上記処理、等）を行なう。

上記の「親水性有機界面活性剤による処理による処理法」、「有機界面活性剤表面積法」では、該溶液の有機界面活性剤を膜内に細孔に含めさせておくか、または含浸させた後によつて有機界面活性剤を水で複数回洗浄する方法があげられる。有機界面活性剤としては、アルコール類、ケト類、オルガニク類、カルボン酸類、アミン系界面活性剤

(14)

リセランエステル、脂肪酸甘草酸、木脂素、キラ、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ヒドロエステル、脂肪酸アルカリカルボン酸、カルボキシレンジリコール結合物等の界面活性剤等をあげることができます。また、これらの界面活性剤は2種以上を併用してもよい。界面活性剤の濃度は、好みで用いても構成しないで、より好ましくは、重量%以下である。またはアルコール類等に溶解する、溶解性する、この際、溶解性無機塩を併用してもよい。

上記のが親水性有機界面活性剤による処理、「有機界面活性剤表面積法」、「有機界面活性剤表面積法」、前記のアラブマ処理によるアラブマ多孔膜の表面活性剤の親水化処理、等の方法で、膜の親水性表面を親水化して構成することができる。

以上に、本発明を実施例で詳細に説明するを終り、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 素性引張試験：ASTM D-632

(14)

（1）純水の透過速度

（2）純水化処理膜の純水透過速度

膜を平滑モジュールに組み込み、各漏水部端子にて保冷液（50 ℃の氷水）で充満させ、並水化処理を行い、各漏水部端子にて保冷液を抜き、50 ℃の氷水圧をかけたときの単位面積の透過量を測定して求めた。

（3）膜化処理膜の純水透過程度

膜化処理膜の純水透過程度は、膜を平滑モジュールに組み込み、各漏水部端子にて保冷液を充満させ、50 ℃の氷水圧をかけたときの単位面積の透過量を測定して求めた。

（4）空気を触媒の純水透過程度

膜化処理膜の純水透過程度は、膜を平滑モジュールに組み込み、各漏水部端子にて保冷液を充満させ、50 ℃の氷水圧をかけたときの単位面積の透過量を測定して求めた。

(15)

観察した。

参考例1

重量平均分子量（ M_w ）が2.5×10⁴のポリエチレン4.0重量部と流動パラフィン（6.4wt%メタセロヒドラン）との混合液（0.0重量部に、2.6-ジメチルチル-2-クレゾール（「PHT」、商品名・住友化学工業社製）3.125重量部とテトラキス（メチレン-3-（4-メチルジメチルチル-4-ヒドロキシフェニル）-ブロボオキート）メタン（「イソガノツクス」、商品名・ナハガイギー社製）0.25重量部との酸化防止剤を加えて混合した。この混合液を構成膜付のオートクレープに充填し、200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

この溶液を加熱した金型に充填し、1.5℃で冷却して厚さ4mmのゲル状シートを形成した。

このゲル状シートを増化メチレン（2.5%）中に60分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で増化メチレンを蒸発乾燥し、流動パラフィン

（5）付着分子量

上記3、4段階で前記した手順を用いて、各膜の重量（g）と透過程度を測定した。膜の分子量を算出する方法は、分子量（ M_w ）をもつ分子が分子量の透過程度によって幾何級数的に減少する（ M_w ）を用いて、各膜中における分子量を計算した。

所調の分子量は、各膜の透過程度から分子量を求める。

（6）アラバマ処理膜付の染着

アントラキノングリコート液（アントラキノン酸の2重量部とを含む水溶液中）、アラバマ処理膜付ポリエチレン多孔膜を接触5分間者触した後、界面活性剤を含む水に洗浄した。得られたポリエチレン多孔膜を、光学顕微鏡下にて、大きさ約1μmの部分（膜の孔部分）が完全に染着するか否かを観察した。

（7）含有量が8.5%重量もの原液を作成した。

得られた原液シートをターポロードにて、離心機にてセットして、温度15.0℃で、透過程度3.0cm²/分で、0.10倍濃縮液の離心操作を行つた。得られた離心液を強化メチレンにて離心して残存する流動パラフィンを抽出除去した後乾燥して、ターポロードにて離心して、0.05倍濃縮液の離心して離心して得られた離心液を再び離心して得られたポリエチレン多孔膜の特性を調べて示した。

参考例2～5

参考例1において、製造条件を基に、主な条件は参考例1と同様にして膜化メチレンの重量ポリエチレン多孔膜を得た。

得られたポリエチレン多孔膜の特性を調べて示した。

表 1

試験 番号	形状 (■)	原液中の流動 パラフィン各 の厚さ (mm)	延伸 倍率 (倍)	延伸 温度 (°C)	引張強度 (kg)	1.5 mm 幅 (μm)	引 張 強 度 (kg)	屈 曲 強 度 (kg)	性 能 件			
									引 張 強 度 化 合 物 (kg)	引 張 強 度 化 合 物 (kg)	引 張 強 度 化 合 物 (kg)	引 張 強 度 化 合 物 (kg)
1	4	8.50	1.0×1.0	115	4	1.68	60.2	5.3	6	86.4	24	8.5
2	1	8.53	1.0×1.0	115	0.7	0.25	0.02	3.4	0	32.0	2.7	—
3	6	8.00	5×5	115	2.8	5.7	10.7	3.4	0	38.0	2.5	—
4	6	8.50	7×7	115	1.2	5.1	10.2	3.4	0	78.0	2.5	—
5	10	8.50	7×7	122	1.6	5.4	10.2	3.5	0	43.0	2.6	—

(19)

実施例 1

参考例 1 のガリエチレン多孔膜を、ヘキサンで洗浄的処理、マイクロ波アラスマ処理装置

実施例 1 (TMF-2030) を用いて、温度：100°C、出力：3 kW、空気露点気流下で 30 分間処理した。この膜の引張強度、めり指数、透水速度及び分画分子量を表-2 に示した。また、処理膜断面のアントロキノンブルー BWR の水溶液による染着では、膜断面の表面部分に発色が見られた。

次いで、この膜をエチルアルコール 5.0 重量% の浴液に浸漬した後水洗した。この膜の透水速度及び分画分子量を表-2 に併記した。

まことに、この膜を水中で空気と接触させ後の透水速度及び分画分子量を表-2 に併記した。

実施例 1-4、比較例 1-4

実施例 1において、マイクロ波アラスマ処理を表-2 に示す条件で行つた以外は実施例 1 と同様に処理を行つた。各処理膜断面のアントロキノンブルー BWR の水溶液による染着は、実

(20)

施例 2～4 では膜断面の表面部分に発色が見られたが、比較例 1-4 では表面部分に発色が不見せた。比較例 1-4 では膜断面の表面に発色が見られなかった。

得られた膜の特性を表-2 に併記した。

実施例 1において、マイクロ波アラスマ処理を行つた膜を、アセオニ系表面活性剤（アセオニカナフタレンソルホン酸ナトリウム、アセオニカナフタレンソルホン酸ナトリウム、アセオニカナフタレンソルホン酸ナトリウム、アセオニカナフタレンソルホン酸ナトリウム）を用いて 30 分ペースト、花子石磨付盤にて、出資率 10% の 1.3 秒間摩擦した後、風乾して膜の透水速度と同様に処理を行つた。膜の特性を表-2 に併記した。

比較例 5

参考例 1 のガリエチレン多孔膜を、実施例 1 と同様にマイクロ波アラスマ処理を行つた後、ギリオレウイン多孔膜を構成し、30 分間水洗で破壊した。

比較例 6

参考例 1 のガリエチレン多孔膜を、実施例 1

21

と同様にして処理を行つた。得られた膜の特性を表-2 に併記した。

実施例 6、7

参考例 4 (実施例 6 の場合) 及び参考例 5

(実施例 7 の場合) のガリエチレン多孔膜を用い、マイクロ波アラスマ処理を表-2 に示す条件で行つた以外は、実施例 1 と同様に処理を行つた。処理膜断面のアントロキノンブルー BWR の水溶液による染着は、膜断面の表面部分に発色が見られた。

得られた膜の特性を表-2 に併記した。

実施例 8

実施例 1において、マイクロ波アラスマ処理を行つた膜を、エチルアルコール 5.0 重量% の水溶液に浸漬した後に水洗しないで用いた以外は、実施例 1 と同様にして透水速度及び分画分子量を求めた。膜の特性を表-2 に併記した。

実施例 9

実施例 1において、マイクロ波アラスマ処理を行つた膜を、純エチルアルコール中に浸漬し

を後に水洗しないで用いた以外は、実施例 1 と同様にして透水速度及び分画分子量を求めた。膜の特性を表-2 に併記した。

(22)

23

機種番号	(A) 力 サイクル時間 波出力	(B) (kW)	(C) (torr)	燃焼条件		特 性		性 能	
				引張強度 (kg/cm ²)	引張強度 (kg/cm ²)	透水速度 分離 強度 (kg/cm ²)	透水速度 分離 強度 (kg/cm ²)	透水速度 分離 強度 (kg/cm ²)	透水速度 分離 強度 (kg/cm ²)
1	2.5	3.0	空気	9	1.62	5.54	5.43	2.3	9.75
2	0.5	6.0	空気	18	1.45	5.54	6.42	2.4	9.34
3	1.0	2.70	空気	27.0	1.55	5.54	4.43	2.5	9.40
4	1.0	5.40	空気	54.0	1.40	5.54	7.73	2.4	9.15
5	1.3	3.0	空気	9	1.62	5.54	5.43	2.3	8.87
6	0.5	4.00	空気	20	3.63	5.54	6.42	2.6	8.62
7	1	3.00	液体	90.0	4.35	5.54	5.34	2.4	4.54
8	1	0.3	空気	9	1.62	5.54	5.43	2.3	8.50
9	1	0.3	空気	9	1.62	5.54	5.43	2.3	8.25
B-1	1	0.3	空気	5	1.54	3.5	0	9.35	2.3
2	1	1.0	空気	9.0	0.87	4.4	1.800	2.4	9.20
3	1	0.3	空気	4.80	1.64	3.4	0	7.95	2.3
4	1	1.0	空気	10.0	0.90	4.4	1.200	2.4	8.50
5	1	0.3	空気	6	2.06	5.4	0	8.50	2.3
6	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	1.200	2.4	8.50
7	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
8	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
9	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
10	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
11	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
12	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
13	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
14	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
15	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
16	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
17	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
18	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
19	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
20	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
21	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
22	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
23	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
24	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
25	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
26	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
27	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
28	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
29	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
30	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
31	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
32	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
33	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
34	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
35	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
36	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
37	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
38	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
39	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
40	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
41	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
42	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
43	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
44	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
45	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
46	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
47	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
48	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
49	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
50	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
51	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
52	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
53	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
54	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
55	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
56	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
57	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
58	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
59	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
60	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
61	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
62	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
63	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
64	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
65	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
66	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
67	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
68	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
69	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
70	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
71	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
72	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
73	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
74	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
75	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
76	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
77	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
78	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
79	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
80	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
81	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
82	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
83	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
84	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
85	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
86	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
87	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
88	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
89	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
90	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
91	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
92	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
93	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
94	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
95	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
96	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
97	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
98	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
99	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
100	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
101	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
102	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
103	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
104	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
105	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
106	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
107	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
108	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
109	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
110	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
111	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
112	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
113	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
114	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
115	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
116	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
117	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
118	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
119	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
120	1	0.3	空気	10.0	1.43	5.4	0	8.50	2.3
1									

発明の概要

本発明のポリオレフィン多孔膜は、アロマチック族化合物による、端子表面及び裏面の表面部分のみを選択性的に親水化する一次処理によりされ複数の孔を有し、以上を示す親水性を有する。さらに、その他の細孔表面を水溶性有機溶剤または共溶剂由来により親水化する二次処理により複数の通水性を有する。この膜の透水性は、複数の表面部分の選択性的親水化により、複数の細孔部分に複数個穴を出せばまたは付着した界層活性剤が、溶液中の溶解においても容易に離脱されず離離されないため、耐久性にも優れた通水性を有する。

また、膜の表面部分の選択性的親水化は、膜の機械的強度を低下させることなく、さらに溶解液由来において高度に整備を施して貫通孔の大きさが均一で、物質分離性能が低下するものとしない。

以上、本発明のポリオレフィン多孔膜は、強度、透水性および耐久性及び分離性能が優れ

たものである点で、各種の分離膜として利用するに有用である。

標準	内	外	中
物理	基	直	高
化学	安	耐	中
物理	深	弱	中

PTO 2003-1418

Japan, Kokai

Document No. 2-208333

HYDROPHILIC POLYOLEFIN POROUS FILM
AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

[Shinsuisei Poriorefin Takomaku Oyobi Sono Seizo Hoho]
Tomokazu Kawano, Kenkichi Okamoto,
Kotaro Takita, and Shuichi Sawada

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. January, 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan
Document No. : 2-208333
Document type : Kokai
Language : Japanese
Inventors : Tomokazu Kawano, Kenkichi Okamoto,
Kotaro Takita, and Shuichi Sawada
Applicant : Tonen Corporation
IPEC : C 08 J 9/36
// C 08 L 23:00
Application date : February 8, 1989
Publication date : August 17, 1990
Foreign Language Title : Shinsuisei Poriorefin Takomaku
Oyobi Sono Seizo Hoho
English Title : HYDROPHILIC POLYOLEFIN POROUS FILM
AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

1. Title of the Invention: HYDROPHILIC POLYOLEFIN POROUS FILM
AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

2. Claims

1. A hydrophilic polyolefin porous film, characterized by the fact that an activated layer with a wetting index of 54 dyne/cm or more of a plasma treatment is provided as a surface layer part of a polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm ; and a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution, water, or surfactant are provided to the surfaces of through holes of said porous film.

2. A method for manufacturing a hydrophilic polyolefin porous film, characterized by the fact that the surface layer part of a polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm is plasma-treated in the presence of an active gas under the conditions of (A) a microwave output of 0.1-1 KW, (B) a treatment time of 1-100 sec, and its product (A) \times (B) of 2-40; and the through hole surface of said film treated is wet-treated with an organic solvent or substituted by water after wet-treating with an organic solvent or treated with a surfactant solution.

* Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

3. A method for manufacturing a hydrophilic polyolefin porous film, characterized by the fact that the surface layer part of a polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm is plasma-treated in the presence of an inert gas under the conditions of (A) a microwave output of 0.5-5 KW, (B) a treatment time of 10-1,000 sec, and its product (A) \times (B) of 200-1,000; and the through hole surface of said film treated is wet-treated with an organic solvent or substituted by water after wet-treating with an organic solvent or treated with a surfactant solution.

3. Detailed explanation of the invention
(Industrial application field)

The present invention pertains to a hydrophilic polyolefin porous film with excellent durability to which a hydrophilicity is given, and its manufacturing method.

(Prior art)

Since the polyolefin porous film has excellent mechanical properties and chemical resistance, its application is rapidly broadened in various kinds of fields. However, since the porous film composed of polyolefin is hydrophobic, if it is used in water treatment, etc., a hydrophilic treatment is required. /2

As conventional hydrophilic methods of the polyolefin porous film, (1) a method that wet-treats pores of the film with an organic solvent such as alcohol with good compatibility with water and substitutes the organic solvent by water, (2) a method that adsorbs a hydrophilic substance such as surfactant to the

surface of the porous film, (3) a method that irradiates the porous film with a radiation in a state in which a hydrophilic monomer is held or a method that irradiates the porous film with a radiation and contacts it with a hydrophilic monomer (Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 50[1975]-98568, Sho 59[1984]-160504, Sho 61[1986]-106640, and Sho 62[1987]-163703), etc., are known.

However, In the organic solvent-wetting/water-substituting method (1), once the water in the pores of the film is discharged, since the part is returned to the hydrophobicity and the water permeability is lowered, it is necessary to always fill the part with water or to be re-subjected to a hydrophilic treatment. Also, in the physical adsorption method (2), if the film is used over a long term, since the hydrophilic substance is separated, the method is not necessarily a sufficient hydrophilic method. Furthermore, in the chemical modifying method of the film surface of (3), since the mechanical strength is decreased by the degradation of the film material due to the radiation irradiation required for a sufficient graft polymerization and the porous surface state is extremely changed by the polymer of the monomer, the substance separability is changed, so that the clogging resistance or stain resistance are lost. Furthermore, the separability is lowered by the change of the hole diameter due to a high swelling of the film in water.

(Problems to be solved by the invention)

The purpose of the present invention is to provide a

polyolefin porous film with good durability, to which a hydrophilicity is given without damaging the mechanical properties, chemical resistance, and separability of the polyolefin porous film, and its manufacturing method.

(Means to solve the problems)

These inventors variously reviewed the above-mentioned hydrophilic polyolefin porous film with excellent durability. As a result, it was discovered that the purpose of the present invention was achieved by combining an activating and hydrophilic treatment of only the surface layer part of the polyolefin porous film through a selective plasma treatment with a water-soluble organic solvent wet-treatment or a treatment of a water substitution or hydrophilic treating agent such as surfactant solution.

In other words, the hydrophilic polyolefin porous film of the present invention is characterized by the fact that an activated layer with a wetting index of 54 dyne/cm or more of a plasma treatment is provided as a surface layer part of a polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm ; and a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution, water, or surfactant are provided to the surfaces of through holes of said porous film.

Also, (1) the method for manufacturing the hydrophilic polyolefin porous film is characterized by the fact that the surface layer part of the polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm is plasma-treated in the presence of an active gas

under the conditions of (A) a microwave output of 0.1-1 KW, (B) a treatment time of 1-100 sec, and its product (A) x (B) of 2-40; and the through hole surface of said film treated is wet-treated with an organic solvent or substituted by water after wet-treating with an organic solvent or treated with a surfactant solution. Also, (2) the method for manufacturing the above-mentioned hydrophilic polyolefin porous film is characterized by the fact that the surface layer part of the polyolefin porous film is plasma-treated in the presence of an inert gas under the conditions of (A) a microwave output of 0.5-5 KW, (B) a treatment time of 10-1,000 sec, and its product (A) x (B) of 200-1,000; and the through hole surface of said film treated is wet-treated with an organic solvent or substituted by water after wet-treating with an organic solvent or treated with a surfactant solution.

Next, the present invention is explained in detail.

As the polyolefin porous film being used in the present invention, a crystalline homopolymer or copolymer in which ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, etc., are polymerized is mentioned. Among them, a superhigh-molecular polyethylene mainly composed of ethylene with a weight average molecular weight of 5×10^5 or more, especially 1×10^6 - 15×10^6 is preferable in molding a porous film with high elastic modulus, high strength, and fine through holes at high porosity.

The polyolefin porous film can be manufactured as follows, /3 for instance.

1-10 wt% of the above-mentioned polyolefin is heated and

dissolved in a nonvolatile solvent such as paraffin oil, so that a solution is prepared. Next, the polyolefin solution is extruded in a sheet shape from a die being appropriately selected or extended on a support and cooled to a gelation temperature or lower, preferably a temperature of 15-20°C at a rate of at least 50°C/min in a water bath, air bath, or solvent, so that a gel-state sheet is molded. The thickness of the gel-state sheet is usually molded at about 0.1-5 mm.

Next, the solvent is removed from the gel-state sheet by a method that extracts the solvent by dipping into an easily volatile solvent such as methylene chloride and dries it, a heating method, or a combined method of these methods. The amount of solvent being removed from the gel-state sheet is at least 10 wt% relative to the solvent being included, and the solvent removal treatment in which the polyolefin being included in the gel-state sheet is 10-90 wt%, especially 10-60 wt% is preferable in terms of stretch at a high magnitude.

The gel-state sheet after removing the solvent is heated and biaxially stretched at a prescribed magnitude by an ordinary tenter method, a roll method, a drawing method, or a combination of these methods. The stretch temperature is the melting point of the polyolefin + 10°C or lower, preferably in a range from the crystal dispersion temperature to the melting point. Also, the stretch magnitude is at least twice or more, preferably 5-20 times in a uniaxial direction and 10 times or more, preferably 25-400 times at a face magnitude in terms of acquisition of a

film with a high elasticity, a high strength, and a large porosity of fine through holes.

For the stretched molded product obtained, the remaining solvent is extracted and removed until less than 1 wt% by dipping into an easily volatile solvent, and after evaporating the solvent is evaporated, the molded product is dried.

Such a method for manufacturing the polyolefin porous film is presented in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 60[1985]-242035 and Sho 61[1986]-106640.

It is necessary for the thickness of the polyolefin porous film in the present invention to be in a range of 1-25 μm to make only the surface layer part (surface and back face) hydrophilic in the thickness direction of the film by selectively applying an activation treatment (treating layer/untreating layer/treating layer). If the film thickness is less than 1 μm , the rupture strength of the film is considerably decreased by the activation treatment (also called a primary treatment), so that the film cannot withstand various kinds of water treatment purposes. On the other hand, if the film thickness exceeds 25 μm , although the hydrophilicity of the film surface can be obtained in the primary treatment, the activation treatment is insufficient, and in the water permeation after the hydrophilic treatment of the porous surface of the film by a hydrophilic agent, the wet state cannot be maintained in the use over a long term, and the water permeability is slowly lowered.

Also, the through hole diameter of the polyolefin porous

film is preferably in a range of 0.001-0.5 μm . If the through hole diameter of the polyolefin porous film is extremely large, the advance frequency of the plasma into the through holes is raised in said plasma treatment, so that the entire layer in the through holes is plasma-treated. Thereby, it is difficult to selectively apply the activation treatment to only the surface layer part of the surface and back face at the thickness side of the film. On the other hand, if the through hole diameter is extremely small, the water permeation rate is insufficient at a low operation pressure of about 1 atm, even after the hydrophilic treatment, which is not preferable.

The primary treatment of the plasma treatment of the polyolefin porous film in the present invention is carried out by contacting the above-mentioned polyolefin porous film in the presence of an oxidizing gas such as an active gas in which oxygen or a mixed gas of oxygen and nitrogen, air, argon, helium, etc., is excited or in the presence of an inert gas such as nitrogen, argon, and helium by high-frequency discharge, microwave discharge, etc. Also, the film treated in the presence of the inert gas can be activated by contacting with the air after treating.

As the treatment conditions, the pressure is 10^{-4} - 10^1 torr, and (1) in the presence of the active gas, the product of a microwave output (A) of 0.1-1 KW and a treatment time (B) of 1-100 sec is in a range of (A) \times (B) = 2-40, preferably 4-20. Also, (2) in the presence of the inert gas, the product of a

microwave output (A) of 0.5-5 KW and a treatment time (B) of 10-1,000 sec is in a range of (A) x (B) = 200-1,000, preferably 250-800. If (A) x (B) of the treatment conditions does not meet the above-mentioned range, the wetting index of the film surface does not reach 54 dyne/cm or more, and the hydrophilicity of the film surface is insufficient. On the other hand, if the treatment conditions exceed the above-mentioned range, though the hydrophilicity for only obtaining a water permeability can be realized without obtaining the hydrophilicity of the porous part surface in the next hydrophilic treating agent, the mechanical strength of the film is decreased, and the film is highly swollen in water, so that the substance separability due to the expansion of the hole diameter of the pores is lowered.

The activation of only the surface layer part of the polyolefin porous film by the plasma treatment of the present invention can be confirmed by observing the color generation of the surface layer part of the film by an optical microscope after dyeing the cross section of the film after the plasma treatment with a dye material such as anthraquinone blue SWF. The color is generated by dyeing using the reaction of the amino group and the carboxyl group being generated in the polyolefin porous film by said plasma treatment and the anthraquinone blue SWF. In said plasma treatment, if the product (A) x (B) of the output (A) and the treatment time (B) does not meet the range of the present invention, the color generation due said dyeing cannot be recognized or insufficient in the surface layer part of the cross

section of said polyolefin porous film. On the other hand, if the output (A) x the treatment time (B) exceeds the range of the present invention, the color generation due to said dyeing is recognized in the entire layer of the cross section of said polyolefin porous film.

Next, in the polyolefin porous film after the plasma treatment, its porous part surface is subjected to a hydrophilic treatment (also called a secondary treatment) of the through hole surface of the film by (a) a treatment method using a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution, (b) an organic solvent wetting/water substitution method, or (c) a surfactant adsorption method.

As the above-mentioned treatment method using a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution (a) and the organic solvent wetting/water substitution method (b), a method that impregnates the pores in the film with a water-soluble organic solvent or impregnates the pores with an organic solvent and substitutes the organic solvent by water is mentioned. As the organic solvent, alcohols, ketones, esters, ethers, organic acids, amide group solvents, etc., are mentioned. These organic solvents may be used alone or as a mixture of two kinds or more or as an aqueous solution. Among the above-mentioned organic solvents, alcohols such as methyl alcohol, ethyl alcohol, ethylene glycol, and glycerin having good compatibility with water are preferable, and in particular, an aqueous solution containing 50 wt% or more ethyl alcohol is preferable.

As the surfactant adsorption method (c), the film is dipped into a surfactant solution or a mixed solution, or these solutions are sprayed on the film. As the surfactant, anionic surfactants such as carboxylate, sulfonate, sulfuric ester, phosphoric ester, and phosphonate, cationic surfactants such as amine salt, quaternary ammonium salt, phosphonium salt, and sulfonium salt, amphoteric surfactants containing anions and cations such as N,N-dimethyl-N-alkyl-N-carboxymethyl ammonium betaine, and N,N-dialkyl aminoalkylene carboxylate, nonionic surfactants such as fatty monoglycerin ester, fatty polyglycol ester, fatty sorbitan ester, fatty sucrose ester, fatty alkanol amide, and polyethylene glycol condensate can be mentioned. Also, these surfactants may be used in combination of two kinds or more. The concentration of the surfactants is preferably 0.1 wt% or more, more preferably 1 wt% or more and is dissolved or mixed in water or alcohols. At that time, a deliquescent inorganic salt may also be combined.

In the above-mentioned treatment (a) using a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution, organic solvent wetting/water substitution method (b), or surfactant adsorption method (c), the water permeability can be rendered by making the through hole surface of the film hydrophilic in addition to the hydrophilicity of the surface layer part of the polyolefin porous film by the above-mentioned plasma treatment.

Next, the present invention is explained in detail by application examples. Also, testing methods in the application

examples are as follows.

(1) Tensile rupture strength: ASTM D 882

(2) Wetting index: JIS K 6768

(3) Pure water permeation rate before a hydrophilic treatment:

The film was assembled into a flat film module, subjected to a hydrophilic treatment by permeating a mixed solution of distilled water/ethanol (a volume ratio of 50/50) into it, and sufficiently washed with distilled water. Then, when a water pressure of 380 mmHg was applied to it, the amount of filtrate permeated was measured.

(4) Pure water permeation rate after the hydrophilic treatment (primary or secondary treatment): The hydrophilic-treated (primary or secondary treatment) film was assembled into the flat film module and sufficiently washed with distilled water, and when a water pressure of 380 mmHg was applied to it, the amount of filtrate permeated was measured.

(5) Pure water permeation rate after contacting with the air: The film after the hydrophilic treatment (primary or secondary treatment) was dipped into water, contacted with the air for 1 h by an air pump, and sufficiently washed with distilled water, and when a water pressure of 380 mmHg was applied to it, the amount of filtrate permeated was measured.

(6) Fractionated molecular weight: Using the module described in the above-mentioned (3), (4), and (5), when an aqueous solution of 0.05 wt% Pullulan (made by Showa Denko K.K., saccharides with a molecular weight of 100,000, 186,000, and 380,000) was

circulated at a differential pressure of 380 mmHg, the concentration of the Pullulan being included in the filtrate was attained from the measurement of the differential refractive index and calculated by the following equation.

Inhibition rate of saccharides = {1 - (Pullulan concentration in the filtrate/Pullulan concentration in the raw solution)} x 100

The molecular weight showing the inhibition rate of 90% was attained from a molecular fractionation curve.

(7) Dyeing of plasma-treated part: The plasma-treated polyolefin porous film was dipped into an aqueous solution containing 0.2 wt% anthraquinone blue SWF and 0.2 wt% acetic acid, boiled for 5 min, and washed with water containing a surfactant. For the polyolefin porous film obtained, it was observed by a microscope (x 1,500 times) that the activated part (hydrophilic part) was deeply dyed.

Referential Example 1

An antioxidant of 2,6-di-t-butyl-p-cresol ("BHT": trade name, made by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) at 0.125 part by weight and tetrakis[methylene-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate]methane ("Irganox 1010": trade name, made by Chiba Gaigisha) at 0.25 part by weight was added to a mixed solution of 40 wt% polyethylene with a weight average molecular weight ($M_w(\text{bar})$) of 2×10^6 and 96.0 wt% flow paraffin (64 cst/40°C) at 100 parts by weight and mixed. The mixed solution was filled into an autoclave with a stirrer and stirred at 200°C for 90 min,

so that a uniform solution was obtained.

The solution was filled into a heated mold and rapidly cooled to 15°C, so that a gel-state sheet with a thickness of 4 mm was molded.

The gel-state sheet was dipped for 60 min into 250 ml methylene chloride and attached to a smooth plate, and in this state, the sheet was dried by evaporating the methylene chloride, so that an original sheet with a flow paraffin content of 85.0 wt% was prepared.

The original sheet obtained was cut into 9 x 9 cm, set to a biaxial stretcher, and simultaneously biaxially stretched at a temperature of 115°C, a stretch rate of 30 cm/min, and 10 x 10 times. The stretched film obtained was washed with methylene chloride, and after extracting and removing the residual flow paraffin, the film was dried and thermally set at 120°C, so that a superhigh-molecular polyethylene porous film with a thickness of 4 μm was obtained.

The characteristics of the polyethylene porous film obtained were shown in Table I.

Referential Examples 2-5

Similarly to Referential Example 1 except for setting the manufacture conditions as shown in Table I in Referential Example 1, superhigh-molecular polyethylene porous films were respectively obtained.

The characteristics of the polyethylene porous films obtained were shown in Table I.

Table I

16

参考例 番号	製造条件					特性							
	ガルバニート の厚さ (mm)	原反中の流動 バラフイン含 有量 (重量%)	延伸 倍率 (倍)	延伸 温度 (°C)	厚 度 (μm)	引張破断 强度 1.5mm幅 (kg)	平均 孔径 (μm)	粘着 力 (dyne/ cm)	透水 速度 12.0 m ² /hr. (atm)	透水 速度 10.0 m ² /hr. (atm)	透水 速度 1.0 m ² /hr. (atm)	透水 速度 0.5 m ² /hr. (atm)	透水 速度 0.1 m ² /hr. (atm)
1	4	85.0	10×10	115	4	1.68	0.02	3.3	0	864	24	85	20
2	1	85.0	10×10	115	0.7	0.25	0.02	3.4	0	3750	27	-	-
3	6	85.0	5×5	115	28	5.2	0.02	3.4	0	380	25	-	-
4	6	85.0	7×7	115	12	5.1	0.02	3.4	0	780	25	-	-
5	10	85.0	7×7	122	16	5.4	0.02	3.5	0	430	26	-	-

1. Referential Example No.
2. Manufacture conditions
3. Characteristics
4. Thickness of gel-state sheet (mm)
5. Flow paraffin content of original plate (wt%)
6. Stretch magnitude, vertical x horizontal (times)
7. Stretch temperature (°C)
8. Film thickness (μm)
9. Tensile rupture strength, 15 mm in width (kg)
10. Average hole diameter (μm)
11. Wetting index (dyne/cm)
12. Water permeation rate (l/ $\text{m}^2\text{h}\cdot\text{atm}$)
13. After secondary treatment
14. After air contact
15. Water permeation rate (l/ $\text{m}^2\text{h}\cdot\text{atm}$)
16. Fractionated molecular weight (10^4)
17. Water permeation rate (l/ $\text{m}^2\text{h}\cdot\text{atm}$)
18. Fractionated molecular weight ($\times 10^4$)

Application Example 1

/7

The polyethylene porous film of Referential Example 1 was washed with hexane, dried, and treated at a pressure of 1 torr and an output of 0.3 KW for 30 sec in an air atmosphere by a microwave plasma treatment apparatus (made by Toshiba

Corporation, TMZ-2032 type). The tensile rupture strength, the wetting index, the water permeation rate, and the fractionated molecular weight of the film were shown in Table II. Also, in dyeing of the cross section of the treated film with an aqueous solution of anthraquinone blue SWF, a color generation was seen in the surface layer part of the film cross section.

Next, the film was dipped into an aqueous solution of 50 wt% ethyl alcohol and washed with water. The water permeation rate and the fractionated molecular weight of the film were also described in Table II.

Furthermore, after contacting the film with the air in water, the water permeation rate and the fractionated molecular weight were also described in Table II.

Application Examples 2-4 and Comparative Examples 1-4

Similarly to Application Example 1 except for adopting the conditions shown in Table II for the microwave plasma treatment in Application Example 1, a treatment was carried out. In dyeing of the cross sections of each treated film with an aqueous solution of anthraquinone blue SWF, a color generation was seen in the surface layer parts of the film cross sections in Application Examples 2-4, however in Comparative Example 1 and 3, the color generation of the surface layer parts was insufficient. In Comparative Examples 2 and 4, the color generation was seen in the entire layers of the film cross sections.

The characteristics of the films obtained were also described in Table II.

Application Example 5

Similarly to Application Example 1 except for dipping the film after the microwave plasma treatment into an aqueous solution of 1 wt% scda alkyl naphthalenesulfonate of an anionic surfactant (Pellex NB Paste, made by Kao Soap K.K.) for 10 sec and drying it with the air in Application Example 1, a treatment was carried out. The characteristics of the film obtained were also described in Table II.

Comparative Example 5

The polyethylene porous film of Referential Example 2 was subjected to a microwave plasma treatment similarly to Application Example 1, so that a hydrophilic polyolefin porous film was obtained. However, the film was broken at a water pressure of 380 mmH₂O.

Comparative Example 6

The polyethylene porous film of Referential Example 3 was treated similarly to Application Example 2. The characteristics of the film obtained were also described in Table II.

Application Examples 6 and 7

Similarly to Application Example 1 except for using the polyethylene porous films of Referential Example 4 (for Application Example 6) and Referential Example 5 (for Application Example 7) and applying the microwave plasma treatment under the conditions shown in Table II, a treatment was carried out. In dyeing of the cross sections of each treated film with an aqueous solution of anthraquinone blue SWF, a color generation was seen

in the surface layer parts of the film cross sections.

The characteristics of the films obtained were also described in Table II.

Application Example 8

Similarly to Application Example 1 except for dipping the film after the microwave plasma treatment into an aqueous solution of 50 wt% ethyl alcohol and not washing it with water in Application Example 1, the water permeation rate and the fractionated molecular weight were attained. The characteristics of the films obtained were also described in Table II.

Application Example 9

Similarly to Application Example 1 except for dipping the film after the microwave plasma treatment into a pure ethyl alcohol and not washing it with water in Application Example 1, the water permeation rate and the fractionated molecular weight were attained. The characteristics of the films obtained were also described in Table II.

Table II

11

例 號	(A) 電 力		引張強度 試驗時間 (A) × 10 ³		透水性 試驗時間 (A) × 10 ³		分子量 試驗時間 (A) × 10 ³		透水速度 試驗時間 (A) × 10 ³		分子量 試驗時間 (A) × 10 ³		透水性 試驗時間 (A) × 10 ³		分子量 試驗時間 (A) × 10 ³			
	試 驗 方 法	試 驗 方 法	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值	強 度 值		
1	4.5	5.0	2.0	2.0	9	1.62	5.4	5.43	2.3	8.75	2.4	8.27	2.4	8.27	2.4	8.27	2.4	
2	1.0	0.3	6.0	2.2	1.8	1.45	5.4	6.42	2.4	9.04	2.5	9.21	2.4	9.21	2.4	9.21	2.4	
3	1.0	1.0	2.70	2.2	2.70	1.53	5.4	4.43	2.5	8.47	2.3	9.34	2.4	9.34	2.4	9.34	2.4	
4	1.0	1.0	5.40	2.2	5.40	1.40	5.4	7.75	2.4	9.15	2.5	9.06	2.4	9.06	2.4	9.06	2.4	
5	1.0	0.3	5.0	2.2	5.0	1.62	5.4	5.43	2.3	8.87	2.4	8.58	2.4	8.58	2.4	8.58	2.4	
6	1.0	0.5	4.00	2.2	2.0	3.93	5.4	6.42	2.5	8.62	2.3	8.61	2.5	8.61	2.5	8.61	2.5	
7	1.0	1.0	5.00	2.2	9.00	4.35	5.4	3.84	2.4	4.54	2.5	4.65	2.6	4.65	2.6	4.65	2.6	
8	1.0	0.3	3.0	2.2	9	1.62	5.4	5.43	2.3	8.50	2.4	8.35	2.4	8.35	2.4	8.35	2.4	
9	1.0	0.3	5.0	2.2	0	2.0	5.4	5.43	2.3	8.25	2.5	8.08	2.4	8.08	2.4	8.08	2.4	
10	1.0	0.3	5	2.2	5	1.54	5	5	0	8.25	2.5	8.25	2.4	8.25	2.4	8.25	2.4	
11	1.0	1.0	9.0	2.2	9.0	0.6	0.6	0.6	0.6	1.40	0.620	1.40	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	
12	1.0	0.3	4.80	2.2	4.80	1.64	1.64	1.64	1.64	3	7.65	3	7.30	3	7.30	3	7.30	3
13	1.0	1.0	3.00	2.2	3.00	1.16	1.16	1.16	1.16	5.4	1.23	5.4	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23
14	1.0	0.3	3.0	2.2	2.0	0.6	0.6	0.6	0.6	4.4	0.620	4.4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
15	1.0	0.3	3.0	2.2	0	1.62	5.4	5.43	2.3	8.25	2.5	8.08	2.4	8.08	2.4	8.08	2.4	
16	1.0	0.3	3.0	2.2	0	1.62	5.4	5.43	2.3	8.25	2.5	8.08	2.4	8.08	2.4	8.08	2.4	

-22.

21

KEY TO TABLE II.

1. Example
2. Treatment conditions
3. Characteristics
4. Pressure (torr)
5. (A) Microwave output (KW)
6. (B) Irradiation time (sec)
7. Atmosphere
8. Tensile rupture strength (kg/15 mm in width)
9. Wetting index (dyne/cm)
10. Water permeation rate (l/m²·h·atm)
11. Fractionated molecular weight (x 10⁴)
12. After secondary treatment
13. After air contact
14. Water permeation rate (l/m²·h·atm)
15. Fractionated molecular weight (x 10⁴)
16. Water permeation rate (l/m²·h·atm)
17. Fractionated molecular weight (x 10⁴)
18. Application Example 1
19. Comparative Example 1
20. Air
21. Nitrogen
22. Film breakage

The polyolefin porous film of the present invention exhibits a hydrophilicity with a wetting index of 54 dyne/cm or more by the primary treatment for selectively activating only the surface layer part of the surface and the back face of the film by a plasma treatment. Furthermore, the film exhibits an excellent water permeability by the secondary treatment for making the porous surface of the film hydrophilic with a water-soluble organic solvent or surfactant. As for the water permeability of the film, with the selective hydrophilicity of the surface layer part of the film, since the moisture substituted and held in the porous part of the film or the surfactant attached is not easily separated or peeled off by the contact with the air, the film has a water permeability with excellent durability.

Also, the selective hydrophilicity of the surface layer part of the film does not decrease the mechanical strength of the film, and since the film is highly swollen in water, the diameter of the through holes is expanded, so that the substance separability is not lowered.

Thus, since the polyolefin porous film of the present invention is excellent in strength, hydrophilicity and its durability, and separability, it is useful for various kinds of water treatment fields.